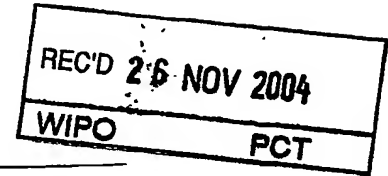




PCT/FR 2004 / 002235



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 20 AVR. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'M. Planche', enclosed within a large, loopy oval stroke.

Martine PLANCHE

**DOCUMENT DE
PRIORITÉ**

**PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA RÈGLE
17.1. a) OU b)**

**INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE**

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

cerfa
N° 11354*02

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 1/2



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 @ W / 010801

REMISE DES PIÈCES DATE 19 SEPT 2003 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 0311031 11 SEP. 2003		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE Direction de la Propriété Industrielle 1 & 4 avenue de Bois Préau 92852 RUEIL MALMAISON CEDEX	
Vos références pour ce dossier (facultatif) EL/BD			
Confirmation d'un dépôt par télécopie		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N°	Date
ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/>	Date
Demande de brevet initiale		N°	Date
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCÉDE DE CONVERSION DIRECTE D'UNE CHARGE COMPRENANT DES OLEFINES A QUATRE, ET/OU CINQ ATOMES DE CARBONE OU PLUS, POUR LA PRODUCTION DE PROPYLENE			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale		INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE	
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Domicile ou siège	Rue	1 & 4 avenue de Bois Préau	
	Code postal et ville	92852 RUEIL MALMAISON CEDEX	
	Pays	FRANCE	
Nationalité		FRANCAISE	
N° de téléphone (facultatif)		01 47 52 62 72 N° de télécopie (facultatif) 01 47 52 70 03	
Adresse électronique (facultatif)			
<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			

Remplir impérativement la 2^{ème} page

**BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE
page 2/2

BR2

REMISE DES DÉPÔTS
DATE **19 SEPT 2003**
LIEU **75 INPI PARIS**
N° D'ENREGISTREMENT **0311031**
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

DB 540 @ W / 010801

Vos références pour ce dossier : (facultatif)		EL/BD
6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)		
Nom		INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE
Prénom		
Cabinet ou Société		
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		
Adresse	Rue	1 & 4 avenue de Bois Préau
	Code postal et ville	92 18 15 12 RUEIL MALMAISON CEDEX
	Pays	FRANCE
N° de téléphone (facultatif)		01 47 52 62 72
N° de télécopie (facultatif)		01 47 52 70 03
Adresse électronique (facultatif)		
7 INVENTEUR (S)		
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)
8 RAPPORT DE RECHERCHE		
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		
Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence): SE 1 1 1 1		

Domaine de l'invention :

- L'invention concerne un procédé permettant de convertir au moins en partie en propylène une charge d'hydrocarbures comprenant des oléfines dont le nombre de carbone est supérieur ou égal à 4, par exemple une coupe C4 et/ou C5 de vapocraquage ou de FCC. Le terme Cn indique une coupe d'hydrocarbures ayant essentiellement n atomes de carbone, et le terme FCC, abréviation de « Fluid Catalytic Cracking » dans la terminologie anglo-saxonne, signifie craquage catalytique (en lit) fluidisé. De façon générale, et selon la présente invention, le terme FCC désigne le procédé classique, utilisé en raffinerie, de craquage catalytique de fractions pétrolières lourdes, utilisant une charge bouillant principalement au dessus de environ 350 °C (au moins 50 % poids, généralement au moins 70 % poids et souvent 100 % poids de la charge bouillant au dessus de 350°C), par exemple du distillat sous vide, ou éventuellement de l'huile désasphaltée ou du résidu atmosphérique. Par extension, il désigne également les procédés similaires en lit fluidisé opérant à plus haute température, telle que environ 580°C à 700°C en sortie réacteur, et/ou utilisant des catalyseurs comprenant des zéolithes à forte réactivité comme la ZSM 5, pour obtenir une conversion poussée de la charge et une production accrue d'oléfines légères. Ces coupes C4/C5 oléfiniques sont disponibles en quantité importante, souvent excédentaire, dans les raffineries de pétrole et les installations de vapocraquage. Or leur recyclage est problématique :
- leur recyclage au vapocraquage présente des inconvénients (les rendements en oléfines légères sont moins élevés qu'avec des coupes paraffiniques et leur tendance à la formation de coke est relativement plus élevée),
 - leur recyclage au FCC n'est par ailleurs guère envisageable car elles sont très peu réactives dans les conditions du FCC, adaptées à la charge de distillat sous vide. Leur recyclage au FCC nécessiterait donc l'utilisation de conditions beaucoup plus sévères ou de catalyseurs spécifiques, ce qui modifierait de façon profonde le fonctionnement du FCC. Celui-ci ne pourrait être à la fois adapté au craquage de distillat sous vide et au craquage de coupes C4/C5.
- La charge du procédé selon l'invention peut également comprendre des fractions C4/C5, ou plus larges provenant d'une unité de cokéfaction en chambre ou en lit fluidisé, ou de viscoréduction, ou de synthèse Fischer-Tropsch. La charge peut également comprendre des fractions d'une essence de vapocraquage ou d'une essence de FCC, ou d'une autre essence oléfinique. (On entend généralement par essence une coupe d'hydrocarbures issue pour sa plus grande partie au moins d'au moins une unité

de conversion ou de synthèse (telle que FCC, viscoréduction, cokéfaction, unité Fischer-Tropsch, etc...) et dont la plus grande partie et typiquement au moins 90 % poids de cette coupe est constituée par des hydrocarbures ayant au moins 5 atomes de carbone et un point d'ébullition inférieur ou égal à environ 220°C).

- 5 La coupe oléfinique constituant la charge du procédé selon l'invention comprend de façon générale des oléfines ayant de 2 à 12 atomes de carbone. Elle est de préférence choisie parmi les charges définies précédemment, ou comprend un mélange des charges définies précédemment. Une charge typique comprend souvent des butènes et/ou des pentènes en quantité notable ou importante, et est typiquement constituée par
- 10 une coupe oléfinique C4/C5. Elle peut comprendre également de l'éthylène, éventuellement de petites quantités de propylène non fractionné, des hexènes, des oléfines ayant de 7 à 10 atomes de carbone. Le plus souvent, la charge n'est pas purement oléfinique mais comprend aussi des paraffines (notamment du n-butane et/ou de l'iso-butane, des pentanes, et parfois des aromatiques notamment du benzène et/ou
- 15 du toluène, et/ou des xylènes. Elle peut comprendre de l'isobutène et/ou des isoamylènes.

La charge comprend également souvent des composés fortement insaturés : diènes (dioléfinés) à 4, 5 atomes de carbones notamment (en particulier du butadiène) et de petites quantités de composés acétyléniques ayant de 2 à 10 atomes de carbone.

- 20 La charge est donc typiquement une charge oléfinique légère, dont le point final de distillation (selon la méthode TBP, bien connue de l'Homme du métier), ou au moins le point pour lequel 90 % poids de la charge est distillée, est très généralement inférieur à 320°C, et généralement inférieur à 250°C.

- 25 Le procédé de conversion d'une charge oléfinique légère en une coupe comprenant du propylène, objet de la présente invention, met en œuvre des réactions catalytiques permettant de convertir directement ces oléfines légères en propylène, c'est-à-dire sans étape préliminaire d'oligomérisation des oléfines.

L'installation pour mettre en œuvre le procédé selon l'invention est de préférence installée à proximité ou sur un site de raffinage (raffinerie de pétrole), ou de pétrochimie

le procédé de métathèse qui convertit en propylène un mélange éthylène + n-butène. Ce procédé est décrit dans le brevet français FR 2 608 595.

Un des avantages du procédé selon l'invention par rapport à la métathèse, est de produire du propylène à partir de l'ensemble des composés oléfiniques des coupes C₄, C₅ et éventuellement de coupes d'hydrocarbures de nombre d'atomes de carbone supérieur, notamment d'essence, et de ne pas requérir la consommation massive d'éthylène, produit de coût élevé. S'il est appliqué sur un site de vapocraquage, le procédé selon l'invention permet non seulement de ne pas utiliser d'éthylène comme charge, mais également de coproduire de l'éthylène avec le propylène. La coproduction d'éthylène étant typiquement inférieure à celle de propylène, ceci permet d'augmenter le ratio propylène sur éthylène du vapocraqueur.

Par ailleurs, s'il est appliqué en raffinerie de pétrole, le procédé selon l'invention permet au contraire de valoriser au besoin (en sus de coupes C₄/C₅) des quantités relativement limitées et donc difficilement valorisables d'éthylène, ce qui est souvent le cas en raffinerie.

On connaît également d'autres procédés de production de propylène à partir de coupes C₄ et C₅ oléfiniques en une seule étape de conversion chimique (c'est-à-dire sans oligomérisation préalable) :

Un autre procédé de production de propylène en une étape à partir d'oléfines légères est une variante du procédé FCC utilisant un catalyseur comprenant une zéolithe ZSM-5. Ce procédé est décrit dans la demande internationale WO 01/04237 ainsi que dans l'article « Maximizing Refinery Propylene Production Using ZSM-5 Technology », que l'on peut traduire par "Maximiser la production de propylène en raffinerie grâce à technologie ZSM-5" paru dans la revue "Hart's Fuel Technology and Management" ([revue Hart de] technologie et de gestion des combustibles), numéro de mai 1998. Les conditions opératoires typiques de ce procédé sont une température au voisinage de 600°C, une pression de 0,1 à 0,2 MPa.

Dans ces conditions, le rendement en propylène est d'environ 30 % et peut augmenter jusqu'à 50 % avec le recyclage des coupes C₄ et C₅ qui n'ont pas réagi. Un inconvénient de ce procédé est que la technologie en lit fluidisé est relativement onéreuse du point de vue des investissements et nécessite une conduite du procédé relativement délicate. Elle conduit également à des pertes notables de catalyseur par attrition.

Dans la famille des procédés en une étape (sans oligomérisation préalable des fractions C₄/C₅), on peut également citer un procédé dont on trouvera une description dans

l'article « Production Propylene from Low Valued Olefins » (Production de propylène à partir d'oléfines de faible valeur), paru dans la revue "Hydrocarbon Engineering" (Ingénierie des hydrocarbures) de mai 1999. Il s'agit d'un procédé en lit fixe dont le catalyseur est une zéolithe de type ZSM-5 agissant en présence de vapeur d'eau. La

5 température est voisine de 500°C et la pression est comprise entre 0,1 et 0,2 MPa. La durée de cycle annoncée est de l'ordre de 1000 heures. Le catalyseur est régénéré in situ et sa durée de vie globale, c'est à dire la période pendant laquelle il est utilisé dans le réacteur avant son renouvellement complet, est d'environ 15 mois. Le rendement en propylène annoncé est de 40 % environ et pourrait monter à 60 % avec le recyclage

10 des coupes C4 et C5 qui n'ont pas réagi. Ce procédé permet d'obtenir un rendement en propylène relativement élevé. Il requiert cependant l'utilisation de quantités élevées de vapeur d'eau.

On peut également citer un procédé décrit dans le brevet EP-B1-0 109 059. Il s'agit d'un procédé utilisant un catalyseur zéolithique de type ZSM-5 ou ZSM-11 ayant des

15 caractéristiques particulières, utilisé avec une vitesse spatiale élevée. Des résultats d'essais, très vraisemblablement de courte durée et en lit fixe (microréacteur) sont indiqués.

On peut aussi citer un procédé décrit dans la demande internationale WO 99/29805 et dans les brevets ou demandes de brevet EP-0921181 et EP-A-0921179. Il s'agit d'un

20 procédé utilisant un catalyseur zéolithique de type MFI ayant un rapport Si/Al élevé (de 180 à 1000) pour limiter les réactions de transfert d'hydrogène responsables de la production de diènes et d'aromatiques. La température est voisine de 550°C, la pression voisine de 0,1 MPa, et la vitesse spatiale comprise entre 10 h⁻¹ et 30 h⁻¹. Ce procédé mentionne la possibilité de réacteurs en lit fixe, mobile ou fluidisé. Il présente divers

25 résultats d'essais expérimentaux, y compris d'essais de longue durée, et préconise l'utilisation d'un réacteur en lit fixe, ou plus exactement de deux réacteurs en lit fixe en alternance (en "swing" dans la terminologie anglo-saxonne), dont l'un est en opération et l'autre en régénération. Le catalyseur utilisé comporte une zéolithe de type MFI dont le rapport Si/Al (rapport atomique Silicium/Aluminium) est expressément supérieur ou

est égal à 180. On se réfère à la référence bibliographique citée ci-dessus pour les détails de l'invention.

On peut enfin citer le procédé décrit dans la demande de brevet EP-A- 1 195 424 A1. Il s'agit d'un procédé utilisant aussi un catalyseur zéolithique de type MFI ayant un rapport Si/Al de 180 à 1000, ou un catalyseur zéolithique de type MEL ayant un rapport Si/Al de 150 à 800, ces rapports Si/Al élevés étant aussi utilisés pour limiter les réactions de transfert d'hydrogène responsables de la production de diènes et d'aromatiques. La température est comprise entre 500°C et 600°C, la pression partielle d'oléfines comprise entre 0,01 à 0,2 MPa, et la vitesse spatiale comprise entre 5 h⁻¹ et 30 h⁻¹. Ce procédé, qui représente l'art antérieur le plus proche de l'invention, utilise un lit mobile, avec prélèvement intermittent de catalyseur, qui est régénéré et recyclé.

10

Description détaillée de l'invention :

Le demandeur a trouvé qu'il était possible de mettre en œuvre un procédé présentant des avantages par rapport à l'art antérieur. Par rapport aux procédés en lit fixe (en swing) de l'art antérieur, le procédé selon l'invention permet d'obtenir une continuité de fonctionnement de l'unité de craquage (pouvant typiquement fonctionner dans le même réacteur pendant plus d'un, an voire beaucoup plus, sans arrêt de ce réacteur). Par rapport aux procédés en lit mobile, notamment le procédé décrit dans la demande de brevet EP-A- 1 195 424 A1, le procédé selon l'invention permet également d'obtenir une conversion et un rendement élevés mais avec un volume catalytique plus faible grâce notamment à l'utilisation d'un catalyseur adapté et d'une vitesse spatiale typiquement accrue.

La technologie de réacteur chimique opérant en lit catalytique granulaire mobile avec une boucle de régénération du catalyseur est une technologie bien connue dans l'industrie pétrolière et pétrochimique, et utilisée dans de nombreux procédés, par exemple dans les procédés de réformage catalytique continu d'hydrocarbures. On utilise typiquement un ou plusieurs réacteurs radiaux avec prélèvement continu ou généralement intermittent de catalyseur en partie basse de réacteur. On utilise par exemple un pot d'élévation ("lift pot" dans la terminologie anglo-saxonne) permettant de recueillir le catalyseur puis de le transférer par transport pneumatique, par exemple grâce à un courant d'azote, vers le réacteur suivant, ou la zone de régénération dans laquelle le catalyseur est régénéré par une ou plusieurs opérations comportant au moins une oxydation contrôlée des dépôts carbonés ou du coke par de l'air ou un gaz contenant de l'oxygène, par exemple de l'azote additionné d'air. Le catalyseur régénéré est alors transféré, par écoulement gravitaire ou par transport pneumatique vers la partie supérieure du réacteur, ou d'un autre réacteur. La zone de régénération peut

opérer aussi en lit mobile, à une pression généralement voisine de la pression moyenne du procédé et à une température généralement comprise dans la gamme de 400°C à 650 °C. Le catalyseur peut, lorsqu'on utilise plusieurs réacteurs, circuler à contre-courant d'ensemble, ou à co-courant d'ensemble avec la charge. On pourra, pour
 5 obtenir d'autres détails sur les procédés en lit mobile, se référer notamment aux brevets US 3,838,039 , US 5,336,829 , US 5,849,976, et à la demande de brevet EP 1 195 424A1.

De façon plus précise, l'invention concerne un procédé de conversion directe (c'est-à-dire sans oligomérisation préalable des oléfines) par craquage catalytique d'une charge
 10 hydrocarbonée oléfinique légère comprenant au moins 80% poids d'hydrocarbures à au plus 12 atomes de carbone pour la production de propylène, ce procédé comprenant le craquage direct de la charge sur un catalyseur supporté comprenant au moins une zéolithe comprenant du silicium et de l'aluminium et présentant une sélectivité de forme, du groupe constitué d'une part par les zéolithes de l'un des types structuraux suivants :
 15 MEL, MFI, NES, EUO, FER, CHA, MFS, MWW, et d'autre part par les zéolithes suivantes: NU-85, NU-86, NU-88 et IM-5, dans lequel on fait circuler la charge à une température comprise entre environ 480°C et 620°C dans au moins un réacteur sur un lit mobile granulaire dudit catalyseur, on soutire, en continu ou en discontinu en partie inférieure du réacteur un débit de catalyseur comprenant un dépôt carboné, on transfère
 20 ce catalyseur dans une zone de régénération ou il est soumis à au moins une étape d'oxydation contrôlée, puis, en aval de la zone de régénération, l'on réintroduit le catalyseur comprenant un taux réduit de dépôt carboné (par rapport au catalyseur soutiré), directement ou indirectement, en partie supérieure dudit réacteur,

Les catalyseurs utilisables selon l'invention sont tels que les zéolithes du groupe précité
 25 peuvent présenter selon différentes variantes de l'invention un rapport atomique Si/Al pouvant varier dans une large gamme. Ils présentent par exemple un rapport Si/Al typiquement compris entre 20 et 1500. Cependant, selon l'une des variantes préférées de l'invention, les zéolithes de ce groupe présentent un rapport Si/Al inférieur à 100, par exemple une ou plusieurs zéolithes du sous-groupe MFI (par exemple de la ZSM-5) de rapport Si/Al inférieur à 100, notamment compris entre 20 et 100.

Typiquement, au moins 80% poids de la charge est issue directement d'une ou plusieurs unités de craquage d'hydrocarbures, par exemple d'unités du groupe des unités FCC, vapocraquage, viscoréduction, cokéfaction.

La charge peut aussi comprendre des fractions issues directement d'une ou plusieurs unités de synthèse Fischer-Tropsch, par exemple au moins 10 % poids de telles fractions.

De préférence, la ou les zéolithes dudit groupe appartiennent au sous groupe constitué par les zéolithes de type structural MEL, MFI et CHA, ou au sous-groupe des zéolithes de type structural MFI. On peut notamment utiliser une zéolithe ZSM-5.

Typiquement, le procédé permet d'utiliser une vitesse spatiale VVH globale (par rapport à l'ensemble des zones réactionnelles ou réacteurs) comprise généralement entre 7 et 100, de préférence entre 13 et 80, ou même comprise entre 33 et 60 ce qui permet de réduire encore plus le volume catalytique. Selon l'une des variantes préférées de l'invention, on utilise en effet un catalyseur plus actif que ceux de l'art antérieur décrits dans le brevet EP-0921181 et dans la demande de brevet EP-A- 1 195 424 A1. On utilise donc avantageusement un rapport Si/Al relativement faible, avec une vitesse spatiale accrue, en limitant le temps de contact pour que la réaction de craquage vers le propylène s'approche de l'équilibre thermodynamique sans que les réactions de transfert d'hydrogène ne continuent à progresser. La vitesse spatiale élevée permet également, à débit de catalyseur constant, de réduire le temps de séjour dans le réacteur. L'utilisation d'un catalyseur de Si/Al plus bas, donc d'activité accrue, conjointement avec une VVH augmentée permet d'obtenir une réduction du temps de résidence du catalyseur dans la zone réactionnelle globale, et donc de contrecarrer l'augmentation de la vitesse de cokéfaction du catalyseur du fait du transfert d'hydrogène accru résultant du rapport Si/Al plus faible. On obtient ainsi un nouvel équilibre des variables opératoires avec un volume réactionnel pouvant être notablement réduit par rapport à celui de l'art antérieur.

Selon une autre variante préférée de l'invention, utilisable avec les faibles rapports Si/Al précités, mais également avec des rapports Si/Al très élevés, par exemple entre 130 et 1200 voire plus, on utilise un lit mobile à vitesse de circulation atypique, avec notamment des temps de résidence dans le réacteur (ou dans la zone réactionnelle globale, si l'on utilise plusieurs zones réactionnelles ou plusieurs réacteurs) pouvant être compris entre 1 et 40 heures, et de préférence entre 2 et 18 heures. Ces valeurs sont très basses par rapport aux lits mobiles conventionnels utilisés par exemple pour le réformage catalytique régénératif ou les temps de résidence globaux (pour l'ensemble

des réacteurs) sont typiquement de 2 à 3 jours. Elles peuvent être obtenues en utilisant des VVH élevées et en maintenant des taux de prélèvement importants de catalyseur coké envoyé vers la zone de régénération. L'utilisation de taux de soutirage élevés permet d'obtenir une réduction supplémentaire du temps de résidence du catalyseur

5 dans la zone réactionnelle globale, et donc de contrecarrer encore l'augmentation de la vitesse de cokéfaction du catalyseur du fait du transfert d'hydrogène accru résultant du rapport Si/Al souvent plus faible.

Pour réduire encore le transfert d'hydrogène, on peut selon l'une des variantes préférées de l'invention, et quel que soit le rapport Si/Al, avantageusement diluer la

10 charge, notamment à raison de 10 à 70% molaire de diluant, par un mélange d'hydrogène et de méthane, et plus particulièrement par un tel mélange issu du train de fractionnement des effluents d'un vapocraqueur. Ceci est notamment intéressant si le vapocraqueur est situé sur le même site que l'unité de craquage catalytique en lit mobile selon l'invention, qui craque une partie des fractions légères (C4/C5 notamment)

15 produites par le vapocraqueur. On peut aussi utiliser de la vapeur d'eau (seule ou avec le mélange d'hydrogène et de méthane) pour abaisser la pression partielle des hydrocarbures.

Selon l'une des mises en œuvre préférées du procédé selon l'invention, la charge traverse en série de 2 ou 3 zones réactionnelles en lit mobile avec réchauffage

20 intermédiaire entre 2 zones successives. On peut utiliser plusieurs réacteurs ou plusieurs zones réactionnelles d'un même réacteur. La vitesse spatiale VVH dans chaque zone réactionnelle peut être comprise par exemple entre 14 et 160, notamment entre 66 et 120. On peut utiliser éventuellement une vitesse spatiale plus élevée dans le premier réacteur.

25 La charge avant d'être introduite dans l'unité de craquage en lit mobile peut de préférence subir préalablement une hydrogénation sélective, dans une étape préliminaire afin d'éliminer les dioléfinés et autres impuretés acétyléniques souvent présentes dans la charge. Ces différents composés fortement insaturés contribuent en effet à une certaine désactivation du catalyseur de craquage et l'hydrogénation sélective

100 101 102 103 104 105 106 107 108 109 110 111 112 113 114 115 116 117 118 119 120 121 122 123 124 125 126 127 128 129 130 131 132 133 134 135 136 137 138 139 140 141 142 143 144 145 146 147 148 149 150 151 152 153 154 155 156 157 158 159 160 161 162 163 164 165 166 167 168 169 170 171 172 173 174 175 176 177 178 179 180 181 182 183 184 185 186 187 188 189 190 191 192 193 194 195 196 197 198 199 200 201 202 203 204 205 206 207 208 209 210 211 212 213 214 215 216 217 218 219 220 221 222 223 224 225 226 227 228 229 230 231 232 233 234 235 236 237 238 239 240 241 242 243 244 245 246 247 248 249 250 251 252 253 254 255 256 257 258 259 260 261 262 263 264 265 266 267 268 269 270 271 272 273 274 275 276 277 278 279 280 281 282 283 284 285 286 287 288 289 290 291 292 293 294 295 296 297 298 299 300 301 302 303 304 305 306 307 308 309 310 311 312 313 314 315 316 317 318 319 320 321 322 323 324 325 326 327 328 329 330 331 332 333 334 335 336 337 338 339 340 341 342 343 344 345 346 347 348 349 350 351 352 353 354 355 356 357 358 359 360 361 362 363 364 365 366 367 368 369 370 371 372 373 374 375 376 377 378 379 380 381 382 383 384 385 386 387 388 389 390 391 392 393 394 395 396 397 398 399 400 401 402 403 404 405 406 407 408 409 410 411 412 413 414 415 416 417 418 419 420 421 422 423 424 425 426 427 428 429 430 431 432 433 434 435 436 437 438 439 440 441 442 443 444 445 446 447 448 449 450 451 452 453 454 455 456 457 458 459 460 461 462 463 464 465 466 467 468 469 470 471 472 473 474 475 476 477 478 479 480 481 482 483 484 485 486 487 488 489 490 491 492 493 494 495 496 497 498 499 500 501 502 503 504 505 506 507 508 509 510 511 512 513 514 515 516 517 518 519 520 521 522 523 524 525 526 527 528 529 530 531 532 533 534 535 536 537 538 539 540 541 542 543 544 545 546 547 548 549 550 551 552 553 554 555 556 557 558 559 560 561 562 563 564 565 566 567 568 569 570 571 572 573 574 575 576 577 578 579 580 581 582 583 584 585 586 587 588 589 590 591 592 593 594 595 596 597 598 599 600 601 602 603 604 605 606 607 608 609 610 611 612 613 614 615 616 617 618 619 620 621 622 623 624 625 626 627 628 629 630 631 632 633 634 635 636 637 638 639 640 641 642 643 644 645 646 647 648 649 650 651 652 653 654 655 656 657 658 659 660 661 662 663 664 665 666 667 668 669 670 671 672 673 674 675 676 677 678 679 680 681 682 683 684 685 686 687 688 689 690 691 692 693 694 695 696 697 698 699 700 701 702 703 704 705 706 707 708 709 710 711 712 713 714 715 716 717 718 719 720 721 722 723 724 725 726 727 728 729 730 731 732 733 734 735 736 737 738 739 740 741 742 743 744 745 746 747 748 749 750 751 752 753 754 755 756 757 758 759 760 761 762 763 764 765 766 767 768 769 770 771 772 773 774 775 776 777 778 779 780 781 782 783 784 785 786 787 788 789 790 791 792 793 794 795 796 797 798 799 800 801 802 803 804 805 806 807 808 809 810 811 812 813 814 815 816 817 818 819 820 821 822 823 824 825 826 827 828 829 830 831 832 833 834 835 836 837 838 839 840 841 842 843 844 845 846 847 848 849 850 851 852 853 854 855 856 857 858 859 860 861 862 863 864 865 866 867 868 869 870 871 872 873 874 875 876 877 878 879 880 881 882 883 884 885 886 887 888 889 890 891 892 893 894 895 896 897 898 899 900 901 902 903 904 905 906 907 908 909 910 911 912 913 914 915 916 917 918 919 920 921 922 923 924 925 926 927 928 929 930 931 932 933 934 935 936 937 938 939 940 941 942 943 944 945 946 947 948 949 950 951 952 953 954 955 956 957 958 959 960 961 962 963 964 965 966 967 968 969 970 971 972 973 974 975 976 977 978 979 980 981 982 983 984 985 986 987 988 989 990 991 992 993 994 995 996 997 998 999 1000 1001 1002 1003 1004 1005 1006 1007 1008 1009 1010 1011 1012 1013 1014 1015 1016 1017 1018 1019 1020 1021 1022 1023 1024 1025 1026 1027 1028 1029 1030 1031 1032 1033 1034 1035 1036 1037 1038 1039 1040 1041 1042 1043 1044 1045 1046 1047 1048 1049 1050 1051 1052 1053 1054 1055 1056 1057 1058 1059 1060 1061 1062 1063 1064 1065 1066 1067 1068 1069 1070 1071 1072 1073 1074 1075 1076 1077 1078 1079 1080 1081 1082 1083 1084 1085 1086 1087 1088 1089 1090 1091 1092 1093 1094 1095 1096 1097 1098 1099 1100 1101 1102 1103 1104 1105 1106 1107 1108 1109 1110 1111 1112 1113 1114 1115 1116 1117 1118 1119 1120 1121 1122 1123 1124 1125 1126 1127 1128 1129 1130 1131 1132 1133 1134 1135 1136 1137 1138 1139 1140 1141 1142 1143 1144 1145 1146 1147 1148 1149 1150 1151 1152 1153 1154 1155 1156 1157 1158 1159 1160 1161 1162 1163 1164 1165 1166 1167 1168 1169 1170 1171 1172 1173 1174 1175 1176 1177 1178 1179 1180 1181 1182 1183 1184 1185 1186 1187 1188 1189 1190 1191 1192 1193 1194 1195 1196 1197 1198 1199 1200 1201 1202 1203 1204 1205 1206 1207 1208 1209 1210 1211 1212 1213 1214 1215 1216 1217 1218 1219 1220 1221 1222 1223 1224 1225 1226 1227 1228 1229 1230 1231 1232 1233 1234 1235 1236 1237 1238 1239 1240 1241 1242 1243 1244 1245 1246 1247 1248 1249 1250 1251 1252 1253 1254 1255 1256 1257 1258 1259 1260 1261 1262 1263 1264 1265 1266 1267 1268 1269 1270 1271 1272 1273 1274 1275 1276 1277 1278 1279 1280 1281 1282 1283 1284 1285 1286 1287 1288 1289 1290 1291 1292 1293 1294 1295 1296 1297 1298 1299 1300 1301 1302 1303 1304 1305 1306 1307 1308 1309 1310 1311 1312 1313 1314 1315 1316 1317 1318 1319 1320 1321 1322 1323 1324 1325 1326 1327 1328 1329 1330 1331 1332 1333 1334 1335 1336 1337 1338 1339 1340 1341 1342 1343 1344 1345 1346 1347 1348 1349 1350 1351 1352 1353 1354 1355 1356 1357 1358 1359 1360 1361 1362 1363 1364 1365 1366 1367 1368 1369 1370 1371 1372 1373 1374 1375 1376 1377 1378 1379 1380 1381 1382 1383 1384 1385 1386 1387 1388 1389 1390 1391 1392 1393 1394 1395 1396 1397 1398 1399 1400 1401 1402 1403 1404 1405 1406 1407 1408 1409 1410 1411 1412 1413 1414 1415 1416 1417 1418 1419 1420 1421 1422 1423 1424 1425 1426 1427 1428 1429 1430 1431 1432 1433 1434 1435 1436 1437 1438 1439 1440 1441 1442 1443 1444 1445 1446 1447 1448 1449 1450 1451 1452 1453 1454 1455 1456 1457 1458 1459 1460 1461 1462 1463 1464 1465 1466 1467 1468 1469 1470 1471 1472 1473 1474 1475 1476 1477 1478 1479 1480 1481 1482 1483 1484 1485 1486 1487 1488 1489 1490 1491 1492 1493 1494 1495 1496 1497 1498 1499 1500 1501 1502 1503 1504 1505 1506 1507 1508 1509 1510 1511 1512 1513 1514 1515 1516 1517 1518 1519 1520 1521 1522 1523 1524 1525 1526 1527 1528 1529 1530 1531 1532 1533 1534 1535 1536 1537 1538 1539 1540 1541 1542 1543 1544 1545 1546 1547 1548 1549 1550 1551 1552 1553 1554 1555 1556 1557 1558 1559 1560 1561 1562 1563 1564 1565 1566 1567 1568 1569 1570 1571 1572 1573 1574 1575 1576 1577 1578 1579 1580 1581 1582 1583 1584 1585 1586 1587 1588 1589 1590 1591 1592 1593 1594 1595 1596 1597 1598 1599 1600 1601 1602 1603 1604 1605 1606 1607 1608 1609 1610 1611 1612 1613 1614 1615 1616 1617 1618 1619 1620 1621 1622 1623 1624 1625 1626 1627 1628 1629 1630 1631 1632 1633 1634 1635 1636 1637 1638 1639 1640 1641 1642 1643 1644 1645 1646 1647 1648 1649 1650 1651 1652 1653 1654 1655 1656 1657 1658 1659 1660 1661 1662 1663 1664 1665 1666 1667 1668 1669 1670 1671 1672 1673 1674 1675 1676 1677 1678 1679 1680 1681 1682 1683 1684 1685 1686 1687 1688 1689 1690 1691 1692 1693 1694 1695 1696 1697 1698 1699 1700 1701 1702 1703 1704 1705 1706 1707 1708 1709 1710 1711 1712 1713 1714 1715 1716 1717 1718 1719 1720 1721 1722 1723 1724 1725 1726 1727 1728 1729 1730 1731 1732 1733 1734 1735 1736 1737 1738 1739 1740 1741 1742 1743 1744 1745 1746 1747 1748 1749 1750 1751 1752 1753 1754 1755 1756 1757 1758 1759 1760 1761 1762 1763 1764 1765 1766 1767 1768 1769 1770 1771 1772 1773 1774 1775 1776 1777 1778 1779 1780 1781 1782 1783 1784 1785 1786 1787 1788 1789 1790 1791 1792 1793 1794 1795 1796 1797 1798 1799 1800 1801 1802 1803 1804 1805 1806 1807 1808 1809 1810 1811 1812 1813 1814 1815 1816 1817 1818 1819 1820 1821 1822 1823 1824 1825 1826 1827 1828 1829 1830 1831 1832 1833 1834 1835 1836 1837 1838 1839 1840 1841 1842 1843 1844 1845 1846 1847 1848 1849 1850 1851 1852 1853 1854 1855 1856 1857 1858 1859 1860 1861 1862 1863 1864 1865 1866 1867 1868 1869 1870 1871 1872 1873 1874 1875 1876 1877 1878 1879 1880 1881 1882 1883 1884 1885 1886 1887 1888 1889 1890 1891 1892 1893 1894 1895 1896 1897 1898 1899 1900 1901 1902 1903 1904 1905 1906 1907 1908 1909 1910 1911 1912 1913 1914 1915 1916 1917 1918 1919 1920 1921 1922 1923 1924 1925 1926 1927 1928 1929 1930 1931 1932 1933 1934 1935 1936 1937 1938 1939 1940 1941 1942 1943 1944 1945 1946 1947 1948 1949 1950 1951 1952 1953 1954 1955 1956 1957 1958 1959 1960 1961 1962 1963 1964 1965 1966 1967 1968 1969 1970 1971 1972 1973 1974 1975 1976 1977 1978 1979 1980 1981 1982 1983 1984 1985 1986 1987 1988 1989 1990 1991 1992 1993 1994 1995 1996 1997 1998 1999 2000 2001 2002 2003 2004 2005 2006 2007 2008 2009 2010 2011 2012 2013 2014 2015 2016 2017 2018 2019 2020 2021 2022 2023 2024 2025 2026 2027 2028 2029 2030 2031 2032 2033 2034 2035 2036 2037 2038 2039 2040 2041 2042 2043 2044 2045 2046 2047 2048 2049 2050 2051 2052 2053 2054 2055 2056 2057 2058 2059 2060 2061 2062 2063 2064 2065 2066 2067 2068 2069 2070 2071 2072 2073 2074 2075 2076 2077 2078 2079 2080 2081 2082 2083 2084 2085 2086 2087 2088 2089 2090 2091 2092 2093 2094 2095 2096 2097 2098 2099 2100 2101 2102 2103 2104 2105 2106 2107 2108 2109 2110 2111 2112 2113 2114 2115 2116 2117 2118 2119 2120 2121 2122 2123 2124 2125 2126 2127 2128 2129 2130 2131 2132 2133 2134 2135 2136 2137 2138 2139 2140 2141 2142 2143 2144 2145 2146 2147 2148 2149 2150 2151 2152 2153 2154 2155 2156 2157 2158 2159 2160 2161 2162 2163 2164 2165 2166 2167 2168 2169 2170 2171 2172 2173 2174 2175 2176 2177 2178 2179 2180 2181 2182 2183 2184 2185 2186 2187 2188 2189 2190 2191 2192 2193 2194 2195 2196 2197 2198 2199 2200 2201 2202 2203 2204 2205 2206 2207 2208 2209 2210 2211 2212 2213 2214 2215 2216 2217 2218 2219 2220 2221 2222 2223 2224 2225 2226 2227 2228 2229 2230 2231 2232 2233 2234 2235 2236 2237 2238 2239 2240 2241 2242 2243 2244 2245 2246 2247 2248 2249 2250 2251 2252 2253 2254 2255 2256 2257 2258 2259 2260 2261 2262 2263 2264 2265 2266 2267 2268 2269 2270 2271 2272 2273 2274 2275 2276 2277 2278 2279 2280 2281 2282 2283 2284 2285 2286 2287 2288 2289 2290 2291 2292 2293 2294 2295 2296 2297 2298 2299 2300 2301 2302 2303 2304 2305 2306 2307 2308 2309 2310 2311 2312 2313 2314 2315 2316 2317 2318 2319 2320 2321 2322 2323 2324 2325 2326 2327 2328 2329 2330 2331 2332 2333 2334 2335 2336 2337 2338 2339 2340 2341 2342 2343 2344 2345 2346 2347 2348 2349 2350 2351 2352 2353 2354 2355 2356 2357 2358 2359 2360 2361 2362 2363 2364 2365 2366 2367 2368 2369 2370 2371 2372 2373 2374 2375 2376 2377 2378 2379 2380 2381 2382 2383 2384 2385 2386 2387 2388 2389 2390 2391 2392 2393 2394 2395 2396 2397 2398 2399 2400 2401 2402 2403 2404 2405 2406 2407 2408 2409 2410 2411 2412 2413 2414 2415 2416 2417 2418 2419 2420 2421 2422 2423 2424 2425 2426 2427 2428 2429 2430 2431 2432 2433 2434 2435 2436 2437 2438 2439 2440 2441 2442 2443 2444 2445 2446 2447 2448 2449 2450 2451 2452 2453 2454 2455 2456 2457 2458 2459 2460 2461 2462 2463 2464 2465 2466 2467 2468 2469 2470 2471 2472 2473 2474 2475 2476 2477 2478 2479 2480 2481 2482 2483 2484 2485 2486 2487 2488 2489 2490 2491 2492 2493 2494 2495 2496 2497 2498 2499 2500 2501 2502 2503 2504 2505 2506 2507 2508 2509 2510 2511 2512 2513 2514 2515 2516 2517 2518 2519 2520 2521 2522 2523 2524 2525 2526 2527 2528 2529 2530 2531 2532 2533 2534 2535 2536 2537 2538 2539 2540 2541 2542 2543 2544 2545 2546 2547 2548 2549 2550 2551 2552 2553 2554 2555 2556 2557 2558 2559 2560 2561 2562 2563 2564 2565 2566 2567 2568 2569 2570 2571 2572 2573 2574 2575 2576 2577 2578 2579 2580 2581 2582 2583 2584 2585 2586 2587 2588 2589 2590 25

Si l'unité de craquage catalytique selon le procédé de l'invention est située sur le même site qu'une unité de vapocraquage, ou bien qu'une unité FCC, les effluents de craquage catalytique peuvent être réunis avec ceux de vapocraquage ou du FCC, pour être fractionnés en commun. Du fait de la moindre réactivité des paraffines en craquage catalytique, ceci pourra conduire à augmenter la quantité de paraffines n'ayant pas réagi dans la fraction oléfinique récupérée, principalement composée d'effluents de vapocraquage, qui est envoyée au craquage catalytique selon l'invention. Pour éviter un gonflement excessif de ce volant de paraffines on pourra éliminer par une purge une partie de la charge oléfinique, par exemple de la coupe C5/C6, cette purge n'étant pas recyclée au craquage catalytique selon l'invention. La purge peut être recraquée par recyclage aux fours de vapocraquage.

On peut aussi traiter et séparer les effluents de craquage catalytique en lit mobile séparément de ceux de vapocraquage, ou de FCC.

On décrit ci-après plus en détail les conditions particulières des différentes étapes réactionnelles du procédé selon l'invention, selon une variante comprenant une hydrogénation sélective puis un craquage catalytique en lit mobile, intégrés sur un même site, la charge utilisée étant une coupe légère d'hydrocarbures en C4 et C5 contenant principalement des butènes, des pentènes, des butanes, des pentanes ainsi que dans certains cas, du butadiène et du pentadiène en quantité variable.

1) Hydrogénation sélective (étape optionnelle préférée) :

La coupe légère provient typiquement d'un craqueur catalytique FCC et/ou d'un vapocraqueur. Les teneurs en diènes et en acétyléniques sont importantes quand cette coupe vient d'un vapocraqueur ; c'est pourquoi l'étape d'hydrogénation sélective des diènes et des acétyléniques en oléfines est quasiment indispensable dans ce cas. Elle est également préférable dans la plupart des cas, car elle réduit le cokage du catalyseur de craquage et accroît la conversion en propylène. On ne sortirait toutefois pas du cadre de l'invention si une telle étape d'hydrogénation sélective n'est pas comprise dans le procédé selon l'invention.

L'objet principal de cette première étape est de transformer les dioléfiniques (ou diènes) en mono-oléfiniques. En effet, les mono-oléfiniques sont la source des molécules réactives en craquage catalytique. Le deuxième objet de cette étape est d'éliminer les traces d'hydrocarbures acétyléniques toujours présentes dans ces coupes et qui sont des composés indésirables pour le craquage catalytique, favorisant le cokage du catalyseur.

Ces composés sont également transformés en mono-oléfiniques.

Lorsque la proportion de dioléfines dans la coupe est importante, on peut avantageusement effectuer la transformation dans deux, ou trois réacteurs en série afin de mieux contrôler la sélectivité de l'hydrogénation. Souvent on dilue la charge à traiter par recyclage d'un certain débit de l'effluent de cette hydrogénation sélective.

- 5 La teneur résiduelle en dioléfiniques + acétyléniques de l'effluent de l'hydrogénation sélective est typiquement inférieure à environ 1000 ppm poids, de préférence inférieure à environ 100 ppm poids et de façon très préférée inférieure à 20 ppm poids. La teneur résiduelle en acétyléniques peut même être inférieure à 10 ppm, ou 5 ppm, ou même à 1 ppm poids.
- 10 La quantité d'hydrogène nécessaire à l'ensemble des réactions réalisées dans cette étape est généralement ajustée en fonction de la composition de la coupe pour avoir avantageusement seulement un léger excès d'hydrogène par rapport à la stoechiométrie.
- Généralement, cette étape d'hydrogénation sélective est réalisée en utilisant un
- 15 catalyseur comprenant au moins un métal choisi dans le groupe formé par le nickel, le palladium, et le platine, déposé sur un support comprenant de l'alumine, de la silice ou de la silice-alumine. On met en œuvre de préférence un catalyseur qui comprend au moins du palladium ou un composé de palladium fixé sur un support minéral réfractaire, par exemple sur une alumine ou une silice-alumine. La teneur en palladium sur le
- 20 support peut être typiquement de 0,01 % à 5 % en poids, de préférence de 0,05 % à 1 % en poids. Divers modes de prétraitement connus de l'homme du métier peuvent éventuellement être appliqués à ces catalyseurs pour améliorer leur sélectivité d'hydrogénation vers les mono-oléfiniques.
- La température opératoire de l'hydrogénation sélective est généralement comprise entre
- 25 0 et 200°C, la pression typiquement comprise entre 0,1 et 5 MPa, souvent entre 0,5 et 5 MPa, la vitesse spatiale typiquement comprise entre 0,5 et 20 m³ par heure et par m³ de catalyseur, souvent entre 0,5 et 5 m³ par heure et par m³ de catalyseur, et le rapport molaire H₂/(composés acétyléniques + dioléfiniques) généralement compris entre 0,5 et 5 et de préférence entre 1 et 3.

déoxygénation) en amont du craquage catalytique, si nécessaire, en fonction de la charge et du catalyseur utilisés.

L'étape d'hydrogénation sélective est essentielle dans le cas de coupes oléfiniques de vapocraquage (notamment de coupes C4/C5), en raison de la teneur très élevée en butadiène.

On peut aussi extraire l'isobutène avant le craquage catalytique en lit mobile selon l'invention.

L'extraction de l'iso-butène peut être réalisée par distillation extractive, par exemple avec un solvant qui peut être La N-méthyl pyrrolidone (NMP) ou le Di-méthyl sulfoxyde (

DMSO) ou un isomère de ce dernier.

L'extraction de l'iso-butène, et éventuellement d'autres oléfines branchées, notamment des isoamylènes, peut également comprendre une éthérification de l'isobutène par un alcool, puis une distillation. On peut également réaliser une hydroisomérisation avec distillation réactive, pour séparer l'isobutène du butène (le butène 1 étant transformé en

butène 2 séparable de l'isobutène).

2) Craquage catalytique :

La charge alimentée au craquage catalytique en lit mobile contient typiquement de 20 à 100 % poids, souvent de 25 à 60 % poids d'oléfines, notamment d'oléfines légères à 4 et/ou 5 atomes de carbone.

Typiquement, le catalyseur peut comprendre au moins une zéolithe présentant une sélectivité de forme, cette zéolithe comprenant du silicium et au moins un élément choisi dans le groupe formé par l'aluminium, le fer, le gallium, le phosphore, le bore, et de préférence l'aluminium. Cette zéolithe présentant une sélectivité de forme peut être de l'un des types structuraux suivants : MEL (par exemple la ZSM-11), MFI (par exemple la ZSM-5), NES, EUO, FER, CHA (par exemple la SAPO-34), MFS, MWW, ou peut également être l'une des zéolithes suivantes: NU-85, NU-86, NU-88 et IM-5, qui présentent également une sélectivité de forme.

L'un des avantages de ces zéolithes présentant une sélectivité de forme est qu'il conduit à une meilleure sélectivité propylène / isobutène (rapport propylène / isobutène plus élevé dans les effluents de craquage) .

On peut également utiliser plusieurs zéolithes présentant une sélectivité de forme, par exemple une zéolithe de type MFI (par exemple la ZSM-5) associée à une autre zéolithe présentant une sélectivité de forme, précédemment citée ou de l'un des types précédemment cités.

La (ou les) zéolithe(s) présentant une sélectivité de forme, du groupe formé par les zéolithes de l'un des types structuraux suivants : MEL (par exemple la ZSM-11), MFI (par exemple la ZSM-5), NES, EUO, FER, CHA (par exemple la SAPO-34), MFS, MWW, ou du groupe des zéolithes suivantes: NU-85, NU-86, NU-88 et IM-5, peut également être mélangée avec une zéolithe ne présentant pas de sélectivité de forme, telle que par exemple une zéolithe Y de type structural FAU.

Souvent on utilise un catalyseur comprenant une ou plusieurs zéolithe(s) présentant une sélectivité de forme, la proportion de zéolithe(s) présentant une sélectivité de forme étant comprise entre 70 et 100 % poids, bornes comprises, par rapport à la quantité totale de zéolithe(s). On peut notamment utiliser un catalyseur dont la proportion de zéolithe(s) présentant une sélectivité de forme est comprise entre 80 et 100 % poids par rapport à la quantité totale de zéolithe(s), et même un catalyseur dont la ou les zéolithes présentent toutes une sélectivité de forme.

La ou les zéolithes peuvent être dispersées dans une matrice à base de silice, zircone, alumine ou de silice alumine, la proportion de zéolithe (et généralement de zéolithe présentant une sélectivité de forme) étant souvent comprise entre 15 et 80 % poids, de préférence entre 30 et 75 % poids, par exemple entre 40 et 75 % poids. La matrice est de préférence choisie de façon à être peu acide, ou non acide. On pourra notamment utiliser une matrice à taux d'alumine réduit ou nul, par exemple de la silice et/ou de la zircone.

La zéolithe utilisée (ou les zéolithes utilisées) présentant une sélectivité de forme présente(nt) de façon préférée selon l'invention un rapport Si/Al relativement faible, par exemple inférieur à 300 ou même inférieur à 130. La synthèse de zéolithes est un domaine bien connu de l'homme du métier. Des exemples de synthèse sont donnés par exemple dans les brevets ou demandes de brevet US 3,702,886 (ZSM-5 exemple 24), US 3,709,979 (ZSM-11), FR 2 755 958 et EP-A2-463 768 (NU-86), EP-0921181 et EP-A-0921179 (ZSM-5,) et EP-A-1 195 424 A1 (ZSM-5 et ZSM-11). On pourra trouver d'autres informations sur les zéolithes dans "Atlas of zeolites structure types" (atlas des types de structure des zéolithes) par Meier WM et Olson DH, 1982 publié par Butterworths, London, 1982.

- Des rapports Si/Al variables, modérés ou élevés peuvent être obtenus au moment de la fabrication de la zéolithe, ou par désalumination et élimination d'alumine ultérieure. On peut notamment utiliser l'une des zéolithes commerciales ZSM-5 : CBV 28014 (rapport Si/Al 140), et CBV 1502 (rapport Si/Al 75) de la société Zeolyst International, Valley Forge PA., 19482 USA, ou la ZSM-5 Pentasil de rapport Si/Al 125 de Sud-Chemie (Munich, Allemagne).

On peut aussi utiliser, à titre d'exemple la méthode suivante de préparation d'une zéolithe ZSM-5 de rapport Si/Al 120:

10

La composition du gel utilisé pour la synthèse est définie dans le tableau 1.

Tableau 1 : Composition du gel

SiO ₂ (mol)	60
Al ₂ O ₃ (mol)	0,3
Na ₂ O (mol)	10
TPABr (mol)	7
H ₂ O (mol)	2000

TPABr = bromure de tétrapropylammonium

15

- On prépare la solution A composée de l'eau, de l'hydroxyde de sodium solide (Prolabo) et du bromure de tétrapropylammonium (Fluka). Une solution B est préparée en ajoutant à la solution A de l'hydroxyde d'aluminium (Reheis Ireland) sous agitation. On mélange à température pendant environ quinze minutes. On ajoute ensuite à la solution B la silice (Ludox HS40, Dupont de Nemours) sous agitation. On mélange à température ambiante jusqu'à homogénéisation, soit environ une heure. On fait réagir le mélange résultant dans un autoclave sous agitation pendant 4 jours à 175°C sous pression autogène. Après refroidissement, on filtre le produit et on le lave avec de l'eau déminéralisée puis on le sèche en étuve ventilée à 120°C. Le solide est ensuite calciné à 550°C sous air pendant 5h afin d'éliminer le structurant organique. Puis le solide obtenu est soumis à trois échanges ioniques dans une solution de NH₄NO₃ 10N à environ 100°C pendant 4 heures pour chaque échange.

20

25

Une analyse par diffraction des rayons X réalisée sur le produit obtenu montre que le produit est constitué de zéolithe MFI pure bien cristallisée. L'analyse élémentaire par

fluorescence X permet de mesurer un rapport Si/Al molaire de 123. La teneur pondérale en sodium par rapport au poids de zéolithe MFI sèche est de 85 ppm.

La zéolithe est soumise à un vaportraitement à 600°C sous 50%vol de vapeur d'eau dans de l'azote pendant 5 heures.

- 5 Pour la fabrication du catalyseur, on peut utiliser des techniques classiques, par exemple mélanger la zéolithe avec des précurseurs de gel de silice et/ou des gels de silice, puis mettre en forme sous forme de petites billes par coagulation en gouttes, sécher puis calciner les billes pour obtenir le catalyseur final.
- 10 Si l'on part d'une zéolithe dont le rapport Si/Al est inférieur à la valeur voulue, on peut, pour augmenter ce rapport, procéder à une désalumination suivie par un traitement d'élimination d'alumine amorphe. Le traitement de désaluminisation, qui permet d'éliminer de l'aluminium de la structure zéolithique peut être conduit sous atmosphère de vapeur d'eau sous une pression de 20 à 200 kPa, à une température comprise entre
15 500 et 800 °C, et une durée comprise entre 1 et 200 heures. On ajuste l'intensité du traitement (durée, température, ou pression de vapeur d'eau) en fonction du rapport initial Si/Al de la zéolithe et du rapport final désiré. On élimine alors l'alumine amorphe ainsi extraite de la structure zéolithique par un traitement postérieur d'extraction avec formation d'un complexe d'aluminium soluble dans l'eau. On peut trouver d'autres
20 éléments pour la réalisation de ces traitements, ou la fabrication de catalyseurs de craquage, dans les brevets ou demandes de brevet WO 99/29805, EP-0921181 et EP-A-0921179.

- 25 Le catalyseur est mis en œuvre en lit mobile, sous forme de billes (préférentiellement) ou d'extrudés de diamètre généralement compris entre 0,4 et 6 mm, de préférence entre 0,6 et 4 mm.

La phase de régénération comprend typiquement une phase de combustion des dépôts carbonés formés sur le catalyseur, par exemple à l'aide d'un mélange air/azote ou d'air appauvri en oxygène (par exemple par recirculation de fumées), ou d'air, et peut éventuellement comprendre d'autres phases de traitement et de régénération du

et 4, et même entre 1,3 et 3, voire entre 1,3 et 2,5. Ceci permet de ne pas avoir des activités catalytiques trop éloignées entre le catalyseur usé et le catalyseur régénéré, celui-ci augmentant trop le transfert d'hydrogène et la saturation des oléfines. Cette limitation de la régénération peut être obtenue aisément, par ajustement (réduction) du
5 débit de gaz oxydant, et/ou de la température d'oxydation et/ou de la pression partielle d'oxygène. On peut aussi piloter le débit de soutirage de catalyseur usé, ou ajuster le temps de résidence du catalyseur dans le lit mobile, notamment dans les intervalles de durée précités.

On opère habituellement le craquage catalytique à une température d'environ 450 à
10 environ 650°C et de préférence entre 480°C et 620°C avec une vitesse spatiale comprise généralement entre 7 et 80 h⁻¹, notamment entre 13 et 80 h⁻¹, ou même entre 33 et 60 h⁻¹. La pression opératoire est généralement comprise entre 0,1 et 5 MPa, le plus souvent comprise entre 0,1 et 1,5 MPa, et de préférence entre 0,1 et 0,5 MPa.

Les conditions de régénération du catalyseur de craquage utilisent généralement une
15 température comprise entre 300 et 900°C, notamment entre 500 et 750°C, la pression étant le plus souvent voisine de la pression de craquage, ou bien proche de la pression atmosphérique.

Généralement, le rendement en propylène rapporté à la quantité d'oléfines contenues dans la charge fraîche du procédé est compris entre 30 % et 60 % poids, et souvent
20 entre 40 et 60 % poids.

Le procédé selon l'invention n'est pas limité aux éléments précédemment décrits, et peut être mis en œuvre selon des variantes où avec des modes de réalisation non décrits dans la présente description mais déjà connus de l'homme du métier.

25

30

35

REVENDECATIONS

- 1 - Procédé de conversion directe par craquage catalytique d'une charge hydrocarbonée oléfinique légère comprenant au moins 80 % poids d'hydrocarbures à au plus 12 atomes de carbone pour la production de propylène, ce procédé comprenant le craquage direct de la charge sur un catalyseur supporté comprenant au moins une zéolithe comprenant du silicium et de l'aluminium et présentant une sélectivité de forme, du groupe constitué d'une part par les zéolithes de l'un des types structuraux suivants : MEL, MFI, NES, EUO, FER, CHA, MFS, MWW, et d'autre part par les zéolithes suivantes: NU-85, NU-86, NU-88 et IM-5, dans lequel on fait circuler la charge à une température comprise entre environ 480°C et 620°C dans au moins un réacteur sur un lit mobile granulaire dudit catalyseur, on soutire, en continu ou en discontinu, en partie inférieure du réacteur un débit de catalyseur comprenant un dépôts carboné, on transfère ce catalyseur dans une zone de régénération ou il est soumis à au moins une étape d'oxydation contrôlée, puis, en aval de la zone de régénération, l'on réintroduit le catalyseur comprenant un taux réduit de dépôt carboné, directement ou indirectement, en partie supérieure dudit réacteur, le catalyseur utilisé étant tel que les zéolithes dudit groupe présentent un rapport Si/Al compris entre 40 et 130.
- 2- Procédé selon la revendication 1, dans lequel au moins 80% poids de la charge est issue directement d'une ou plusieurs unités de craquage d'hydrocarbures.
- 3- Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, dans lequel au moins 10% poids de la charge est issue directement d'une ou plusieurs unités de synthèse Fischer-Tropsch.
- 4- Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel la ou les zéolithes dudit groupe appartiennent au sous groupe constitué par les zéolithes de type structural MEL, MFI et CHA.

7- Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel la vitesse spatiale VVH globale est comprise entre 13 et 80 h⁻¹.

5 8- Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel la vitesse spatiale VVH globale est comprise entre 33 et 60 h⁻¹.

9- Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, dans lequel le temps de résidence du catalyseur dans la zone réactionnelle est compris entre 1 et 40 heures.

10

10- Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, dans lequel le temps de résidence du catalyseur dans la zone réactionnelle est compris entre 2 et 18 heures.

15

**BREVET D'INVENTION****CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

cerfa
N° 11235*03

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1../1..(À fournir dans le cas où les demandeurs et
les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 © W / 270601

Vos références pour ce dossier (facultatif) EL/BD**N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL** 03 11 03 1**TITRE DE L'INVENTION** (200 caractères ou espaces maximum)PROCÉDE DE CONVERSION DIRECTE D'UNE CHARGE COMPRENANT DES OLEFINES A QUATRE, ET/OU
CINQ ATOMES DE CARBONE OU PLUS, POUR LA PRODUCTION DE PROPYLENE**LE(S) DEMANDEUR(S) :**

INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE

DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :

1	Nom	DUPLAN	
	Prénoms	Jean-Luc	
Adresse	Rue	37 rue du 11 Novembre	
	Code postal et ville	[6][9][5][4][0] IRIGNY	
Société d'appartenance (facultatif)			
2	Nom	LACOMBE	
	Prénoms	Sylvie	
Adresse	Rue	39 bis avenue Gabriel Péri	
	Code postal et ville	[9][2][5][0][0] RUEIL MALMAISON	
Société d'appartenance (facultatif)			
3	Nom		
	Prénoms		
Adresse	Rue		
	Code postal et ville	[][][][][][]	
Société d'appartenance (facultatif)			

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☒ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.